

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-175821

(43)Date of publication of application : 08.07.1997

(51)Int.Cl.

C01G 23/053

A61K 7/42

C08K 3/22

C08L101/00

C09D 5/32

C09K 3/00

(21)Application number : 07-351409

(71)Applicant : ISHIHARA SANGYO KAISHA LTD

(22)Date of filing : 25.12.1995

(72)Inventor : FUTAMATA HIDEO  
TAKAHASHI HIDEO  
SAKAI AKITO  
HATTORI MASAKAZU

## (54) SPINDLE-SHAPED FINE PARTICLE TITANIUM DIOXIDE AND ITS PRODUCTION

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To obtain a spindle-shaped fine particle titanium dioxide excellent in ultraviolet light screening properties, by treating an aqueous suspension of hydrous titanium oxide with an alkali, then adding hydrochloric acid under a specific condition, heating and aging.

**SOLUTION:** Hydrous titanium oxide is treated with an alkali, then the prepared reaction product is reacted with 0.1-2mols based on 1mol of titanium oxide in the reaction product of hydrochloric acid by instant mixing, then heated and aged at  $\leq 80^{\circ}$  C. Then the reaction product is reacted with 0.1-2mols based on 1mol of titanium oxide of hydrochloric acid by instant mixing, heated and aged at  $\geq 85^{\circ}$  C. Consequently, the objective spindle-shaped fine particle titanium dioxide having 0.15-0.25 $\mu$ m length, 3-9 axial ratio and 80-120m<sup>2</sup>/g specific surface area is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

31.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁(JP)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-175821

(43) 公開日 平成9年(1997)7月8日

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 1 G	23/053		C 0 1 G	23/053
A 6 1 K	7/42		A 6 1 K	7/42
C 0 8 K	3/22	K A E	C 0 8 K	3/22 K A E
C 0 8 L	101/00	K A E	C 0 8 L	101/00 K A E
C 0 9 D	5/32	P R B	C 0 9 D	5/32 P R B
審査請求 未請求 請求項の数 7			F D	(全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平7-351409

(22) 出願日 平成7年(1995)12月25日

(71) 出願人 000000354

石原産業株式会社

大阪府大阪市西区江戸堀一丁目3番15号

(72) 発明者 二又 秀雄

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 高橋 英雄

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

(72) 発明者 坂井 章人

三重県四日市市石原町1番地 石原産業株式会社四日市事業所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 紡錘状微粒子二酸化チタン及びその製造方法

## (57) 【要約】

【課題】特に日焼け止め化粧料、紫外線防止塗料、プラスチックなどの紫外線防止（遮蔽）剤として、また、プラスチック、塗料、ゴム、繊維などの導電性付与剤又は帯電防止剤として、更には電子写真複写紙、静電記録紙などの記録材料の支持体用導電性付与剤として有用な棒状の微粒子二酸化チタンを提供する。

【解決手段】含水酸化チタン水性懸濁液をアルカリで処理し、次いで塩酸を添加し、加熱熟成することによって得られる長さが0.15～0.25  $\mu\text{m}$ であり、軸比が3～9であって、かつ、比表面積が80～120  $\text{m}^2/\text{g}$ である棒状微粒子二酸化チタン。

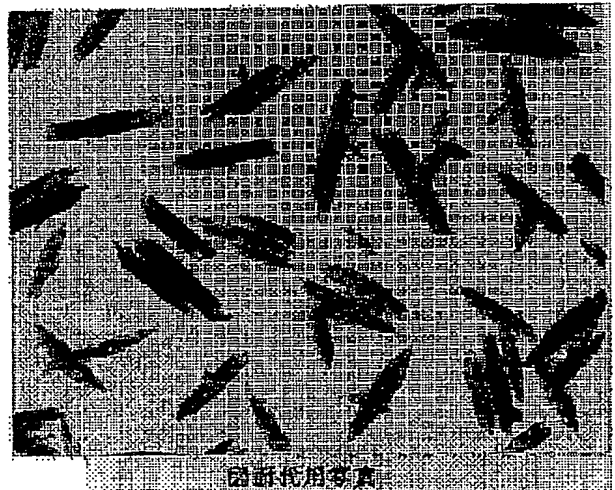


図1 代表写真

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】長さが 0.15~0.25  $\mu\text{m}$  であり、軸比が 3~9 であって、かつ、比表面積が 80~120  $\text{m}^2/\text{g}$  である紡錘状微粒子二酸化チタン。

【請求項 2】その粒子表面にアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの群から選ばれる少なくとも一種の含水酸化物又は酸化物の被覆を有する請求項 1 記載の紡錘状微粒子二酸化チタン。

【請求項 3】含水酸化チタンをアルカリで処理し、次いで得られた反応生成物と塩酸とを、該反応生成物の酸化チタン 1 モルに対して塩酸 0.1~2 モルの割合で瞬時の混合下で反応させ、次いで 80℃以下の温度で加熱熟成し、その後更に酸化チタン 1 モルに対して塩酸 0.1~2 モルの割合で瞬時の混合下で反応させた後 85℃以上で加熱熟成することを特徴とする長さが 0.15~0.25  $\mu\text{m}$  であり、軸比が 3~9 であって、かつ、比表面積が 80~120  $\text{m}^2/\text{g}$  である紡錘状微粒子二酸化チタンの製造方法。

【請求項 4】請求項 3 の方法で得られた紡錘状微粒子二酸化チタンをスラリーとし、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの各水溶性塩の群から選ばれた少なくとも一種を添加し、中和して該元素の含水酸化物又は酸化物を該微粒子二酸化チタンの粒子表面に被覆させることを特徴とする紡錘状微粒子二酸化チタンの製造方法。

【請求項 5】請求項 1 又は 2 の紡錘状微粒子二酸化チタンを含有する日焼け止め化粧料。

【請求項 6】請求項 1 又は 2 の紡錘状微粒子二酸化チタンを含有する紫外線防止塗料。

【請求項 7】請求項 1 又は 2 の紡錘状微粒子二酸化チタンを含有する紫外線防止プラスチック組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、その形状が紡錘状の微粒子二酸化チタン及びその製造方法に関するものであり、特に日焼け止め化粧料、紫外線防止塗料、プラスチックなどの紫外線防止乃至遮蔽剤として有用なものである。

## 【0002】

【従来の技術】一次粒子径が 0.1  $\mu\text{m}$  以下の微粒子二酸化チタンは、樹脂の膜或いは成形物に配合した場合に可視光線を透過させるので透明性を示す一方で、紫外線を遮蔽して紫外線により変色、変質する物質を保護するといったように、一次粒子径が約 0.15~0.5  $\mu\text{m}$  の顔料級酸化チタンとは異なった有用な性質を示すことから、日焼け止め化粧料、紫外線防止塗料、プラスチックなどの紫外線防止乃至遮蔽剤としての利用が図られつつある。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところで前記微粒子酸

化チタンの透明性と紫外線遮蔽性とは、透明性が粒子径に反比例して増加するのに対して、紫外線遮蔽性は、一定の粒径範囲において最大値を示し、粒子径が前記範囲を逸脱する大きなものであっても、また小さなものであっても、その紫外線遮蔽性は低下する。従って、透明性と紫外線遮蔽性とを同時に満足するような微粒子酸化チタンの出現が望まれている。

【0004】しかして、前記の一次粒子の平均粒子径が約 0.05~0.1  $\mu\text{m}$  の微粒子酸化チタンを製造する方法としては、例えば硫酸チタニル溶液や四塩化チタン溶液を加水分解して得られた含水酸化チタンのチタニアゾル、或いは前記含水酸化チタンを苛性アルカリで処理した後、塩酸存在下で加熱処理して得られたチタニアゾルを、焼成する方法が行われている。しかしながら、前記焼成過程で粒子焼結が著しく惹起し易く、このために種々の用途適用媒体系において、実質的に前記の一次粒子まで分散させることが難しく、その結果十分なる紫外線遮蔽効果をもたらし得ず、その改善が強く希求されている。

【0005】また、特開昭 63-307119 には、含水酸化チタンをアルカリで処理し、次いで塩酸を添加、熟成することで焼成工程を経ずに分散の良い針状微粒子二酸化チタンが得られるとの記載がある。しかしながら、上記方法で得られる二酸化チタンは、長さ 0.01~0.15  $\mu\text{m}$ 、軸比 2~8 と微細なものであり、透明性は得られるものの、充分な紫外線遮蔽性を有しないという問題がある。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記問題を解決するべく含水酸化チタンのアルカリ処理、塩酸添加について種々検討した結果、塩酸添加方法を工夫することで粒子の大きさの抑制が可能であること、及び特定条件の下で得られる特定の長さ、特定の太さ、特定の比表面積を有する特定形状の微粒子二酸化チタンが、優れた紫外線遮蔽性を有するとともに、その用途適用系で透明性も良好なものである等の知見を得、本発明を完成した。

【0007】即ち本発明は、1) 長さが 0.15~0.25  $\mu\text{m}$  であり、軸比が 3~9 であって、かつ、比表面積が 80~120  $\text{m}^2/\text{g}$  である紡錘状微粒子二酸化チタン、2) その粒子表面にアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの群から選ばれる少なくとも一種の含水酸化物又は酸化物の被覆を有する前記 1) 記載の紡錘状微粒子二酸化チタン、3) 含水酸化チタンをアルカリで処理し、次いで得られた反応生成物と塩酸とを、該反応生成物の酸化チタン 1 モルに対して塩酸 0.1~2 モルの割合で瞬時の混合下で反応させ、次いで 80℃以下の温度で加熱熟成し、その後更に酸化チタン 1 モルに対して塩酸 0.1~2 モルの割合で瞬時の混合下で反応させた後 85℃以上で加熱熟成

することを特徴とする長さが0.15~0.25 $\mu\text{m}$ であり、軸比が3~9であって、かつ、比表面積が80~120 $\text{m}^2/\text{g}$ である紡錘状微粒子二酸化チタンの製造方法、4)前記3)の方法で得られた紡錘状微粒子二酸化チタンをスラリーとし、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの各水溶性塩の群から選ばれた少なくとも一種を添加し、中和して該元素の含水酸化物又は酸化物を該微粒子二酸化チタンの粒子表面に被覆させることを特徴とする紡錘状微粒子二酸化チタンの製造方法、5)前記1)又は2)の紡錘状微粒子二酸化チタンを含有する日焼け止め化粧料、6)前記1)又は2)の紡錘状微粒子二酸化チタンを含有する紫外線防止塗料及び、7)前記1)又は2)の紡錘状微粒子二酸化チタンを含有する紫外線防止プラスチック組成物、である。

【0008】本発明の紡錘状微粒子二酸化チタンは、種々の日焼け止め化粧料や紫外線防止用塗料、紫外線防止プラスチック組成物に有用なものであり、さらにこのものの粒子表面に、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンなどの金属の含水酸化物を沈殿させ、被覆させて、当該二酸化チタンの分散媒体における分散性、耐光性などを一層向上させることもできる。被覆させる前記金属の含水酸化物又は酸化物の量は、酸化チタンに対して当該金属の酸化物換算総量で1~100重量%である。

【0009】また、本発明の紡錘状微粒子二酸化チタンに導電処理を施した紡錘状微粒子導電性二酸化チタンは、プラスチック、ゴム、繊維などに導電性付与材或いは基体として配合し、導電性プラスチック、導電性塗料、磁性塗料、導電性ゴム、導電性繊維などの導電性組成物として利用することができるものである。また、電子写真複写紙、静電記録紙などの記録材料の支持体用導電性付与剤或いはその基体としても有用なものである。導電処理は、紡錘状微粒子二酸化チタンの粒子表面に、アンチモン含有酸化錫或いは錫含有酸化インジウムからなる導電層を形成させる。導電層を形成させるには、前記微粒子二酸化チタンに対し、例えば水溶性錫化合物および水溶性アンチモン化合物を添加処理して、酸化チタン粒子表面に錫の含水酸化物とアンチモンの含水酸化物を被着した後、焼成し、アンチモン含有酸化錫からなる導電層を被着することによって製造される。この場合、酸化錫の量は、 $\text{SnO}_2$ として10~150重量%、望ましくは30~100重量%である。この範囲より少なすぎると連続した導電層の形成が困難となり、所望の導電性が得られないし、多すぎても量の増加に応じた導電性向上が期待できないので経済的でない。また、導電層中の前記酸化アンチモンの量は、前記酸化錫( $\text{SnO}_2$ )に対し、 $\text{Sb}_2\text{O}_3$ として5~40重量%望ましくは10~30重量%である。この範囲より少なすぎると所望の導電性が得られ難くなり、また多すぎても導

電性が低下したり、酸化アンチモンによる着色が強くなったりするので望ましくない。

【0010】次に本発明の紡錘状微粒子二酸化チタンの製造方法について説明する。まず、含水酸化チタン水性懸濁液にアルカリを添加し、次に90~100 $^{\circ}\text{C}$ の温度に加熱処理して反応生成物を得、次いで必要に応じてpHを中性に調整して固液分離し、固形分を水洗する。前記アルカリ処理に用いられるアルカリとしては、水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウムなどが挙げられるが、水酸化ナトリウム水溶液を使用するのが好ましい。アルカリの量としては、酸化チタン1モルに対して1~8モルが望ましい。前記の水洗した固形分を水中に懸濁させて懸濁液とし、該懸濁液と塩酸とを、該反応生成物の酸化チタン1モルに対して塩酸0.1~2モルの割合で瞬時の混合下で反応させ、80 $^{\circ}\text{C}$ 以下の温度で加熱熟成し、その後更に酸化チタン1モルに対して塩酸0.1~2モルの割合で瞬時に混合して反応させる。より具体的には、例えば前記懸濁液中の反応生成物に対して塩酸を遅くとも2モル/秒の急速で添加する。その後、85~100 $^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは90~100 $^{\circ}\text{C}$ の温度で1時間以上加熱熟成して、紡錘状微粒子二酸化チタンの水性懸濁液を得、濾過、洗浄、乾燥して粉末を得る。

【0011】紡錘状微粒子二酸化チタンのチタン源である含水酸化チタンとしては、例えば硫酸チタニル溶液や四塩化チタン溶液の加水分解や中和加水分解によって得られるものが挙げられる。より具体的には、例えば四塩化チタン水溶液を室温の保持しながら水酸化ナトリウム水溶液で中和してコロイド状の非晶質水酸化チタンを析出させ、このコロイド状水酸化チタンを加熱熟成して得られるルチル型の微小チタニアゾルを使用することができる。

【0012】前記のようにして得られた紡錘状微粒子二酸化チタンの粒子表面に、アルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンなどの金属の含水酸化物又は酸化物を沈殿、被覆させてもよい。この方法は、例えば紡錘状微粒子二酸化チタンを水に分散させてスラリーとし、必要に応じて湿式粉碎、分級処理した後、この中にアルミニウム、ケイ素、チタニウム、ジルコニウム、スズ及びアンチモンの各水溶性塩の群から選ばれた少なくとも一種を酸化チタンに対して酸化物換算総量で1~100重量%添加後、該水溶性塩がスラリー中でアルカリ性を示す場合は硫酸、塩酸等の酸性溶液で、該水溶性塩がスラリー中で酸性を示す場合は水酸化ナトリウム、アンモニア水等のアルカリ水溶液で中和して該酸化チタン粒子の表面に沈殿、被覆させ、このものを分別後、乾燥、粉碎することにより行うことができる。この被覆処理により紡錘状微粒子二酸化チタンの分散媒体における分散性、耐久性などを向上させることができる。

【0013】本発明の紡錘状微粒子二酸化チタンは、前

記した如く種々の日焼け止め化粧料や紫外線防止用塗料、紫外線防止プラスチック組成物に有用なものである。

【0014】本発明の紡錘状微粒子二酸化チタンを日焼け止め化粧料として利用する場合には、例えば油性成分、保湿剤、界面活性剤、顔料、香料、防腐剤、水、アルコール類、増粘剤等と配合し、ローション状、クリーム状、ペースト状、ステック状、乳液状など、各種の形態で用いることができる。

【0015】紫外線防止プラスチックとして利用する場合には、例えば塩化ビニル樹脂、ABS樹脂、ポリエチレン、ポリプロピレン、塩化ビニリデン、ポリスチレン、ポリカーボネート、ナイロン、EVA樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリアミド樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、アクリル樹脂、ポリエステル樹脂、ユリア樹脂、シリコン樹脂、フッ素樹脂などの合成樹脂に配合される。

【0016】紫外線防止用塗料として利用する場合には、例えばポリビニルアルコール樹脂、塩ビ酢ビ樹脂、アクリル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、アルキッド樹脂、ポリエステル樹脂、エチレン酢酸ビニル共重合体、アクリルースチレン共重合体、繊維素樹脂、フェノール樹脂、アミノ樹脂などに配合され、水または溶媒中で分散される。

【0017】また、本発明の紡錘状微粒子二酸化チタンを各種化粧料や塗料として用いる場合には、化粧品分野や塗料分野で使用される種々の有機系処理剤、例えばカルボン酸、ポリオール、アミン、シロキサン、シランカップリング剤等の有機物の少なくとも一種で被覆されても良く、その場合、化粧料、塗料への分散性及び塗膜の耐久性を一層向上させ得ることもある。

#### 【0018】

##### 【実施例】

##### 実施例1

(1) 四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンを、 $\text{TiO}_2$  換算100g/リットルの濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液2リットルに4.8%水酸化ナトリウム水溶液1400gを攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、濾過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレパルプし、 $\text{TiO}_2$  換算100g/リットルの水性懸濁液とし、この水性懸濁液1.5リットルを、還流器付フラスコに入れ、35%塩酸290gを攪拌しながら瞬時(4モル/秒)に添加した後、30分熟成し、その後更に35%塩酸290gを攪拌しながら瞬時(4モル/秒)に添加した。その95℃で120分間加熱熟成し、ルチル型結晶の長さ0.18 $\mu\text{m}$ 、軸比4.5、比表面積96 $\text{m}^2/\text{g}$ の紡錘状微粒子二酸化チタンを含む水性懸濁液を得た。

【0019】(2) 前記(1)で得られた紡錘状微粒子二酸化チタンを含む水性懸濁液を濾過、洗浄して、得ら

れた洗浄ケーキを120℃で一昼夜乾燥し、粉末(試料A)を得た。

##### 【0020】比較例1

(1) 四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンを、 $\text{TiO}_2$  換算100g/リットルの濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液2リットルに4.8%水酸化ナトリウム水溶液1400gを攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、濾過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレパルプし、 $\text{TiO}_2$  換算100g/リットルの水性懸濁液とし、この水性懸濁液1.5リットルを、還流器付フラスコに入れ、35%塩酸570gを攪拌しながら30分間で添加した後、95℃まで加熱し、90分間熟成し、ルチル型結晶の長軸0.07 $\mu\text{m}$ 、軸比7、比表面積99 $\text{m}^2/\text{g}$ の紡錘状微粒子二酸化チタンを含む水性懸濁液を得た。

【0021】(2) 前記(1)で得られた紡錘状微粒子二酸化チタンを含む水性懸濁液を濾過、洗浄して、得られた洗浄ケーキを120℃で一昼夜乾燥し、粉末(試料B)を得た。

##### 【0022】比較例2

(1) 四塩化チタン水溶液の加水分解により得られた含水酸化チタンを、 $\text{TiO}_2$  換算100g/リットルの濃度の水性懸濁液とした。この水性懸濁液2リットルに4.8%水酸化ナトリウム水溶液1400gを攪拌しながら添加し、95℃で120分加熱後、濾過し、十分に洗浄を行った。洗浄ケーキを水でレパルプし、 $\text{TiO}_2$  換算100g/リットルの水性懸濁液とし、この水性懸濁液1.5リットルを、還流器付フラスコに入れ、35%塩酸570gを攪拌しながら瞬時(4モル/秒)に添加した後、95℃で120分間加熱熟成し、ルチル型結晶の長さ0.30 $\mu\text{m}$ 、太さ0.055 $\mu\text{m}$ 、比表面積79 $\text{m}^2/\text{g}$ の樹枝状又はヒトデ状微粒子二酸化チタンを含む水性懸濁液を得た。

【0023】(2) 前記(1)で得られた樹枝状又はヒトデ状微粒子二酸化チタンを含む水性懸濁液を濾過、洗浄して、得られた洗浄ケーキを120℃で一昼夜乾燥し、粉末(試料C)を得た。

##### 【0024】試験例1

前記実施例1、比較例1及び比較例2で得た試料A、B及びCの微粒子二酸化チタンを、それぞれ下記の処方で日焼け止めクリームとした。

(1) ステアリン酸	5.0重量部
(2) ミツロウ	3.0 "
(3) セタノール	3.5 "
(4) スクワラン	10.0 "
(5) 微粒子二酸化チタン	3.0 "
(6) モノステアリン酸グリセリン	3.0 "
(7) メチルパラベン	0.1 "
(8) 香料	0.3 "
(9) グリセリン	11.0 "

(10) トリエタノールアミン 1.0 "

(11) 精製水 60.1 "

【0025】成分(1)～(5)を80℃で加熱混合後、成分(6)～(8)を加え70℃に調整し、70℃で加熱混合した成分(9)～(11)に加え、ホモミキサーでよく混合し、放置・冷却して日焼け止めクリームを調製した。

## 【0026】評価方法

上記各クリームを石英ガラス上に25 $\mu$ mの膜厚になるように塗布し、分光光度計にて750～300nmの透過光を測定した。以上の評価結果を表1に示す。

## 【0027】

## 【表1】

	試料	透 過 率 (%)		
		可視光領域 (550nm)	紫外線A領域 (375nm)	紫外線B領域 (300nm)
実施例1	A	84.5	29.3	2.1
比較例1	B	88.0	54.5	6.3
比較例2	C	73.5	21.6	2.0

## 【0028】

【発明の効果】本発明は、含水酸化チタン水性懸濁液をアルカリで処理し、次いで塩酸を急速添加し、加熱熟成する簡潔な方法でもって得られる紡錘状微粒子二酸化チタンであって、当該二酸化チタンは、そのものの粒子表面に各種金属化合物等を被覆乃至被着することによって、優れた透明性と紫外線防止或いは遮蔽機能を有する化粧料や塗料として用いることができるものであり、工

業的に極めて大きな効果を奏するものである。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、実施例1で得た本発明の紡錘状微粒子二酸化チタン粉末(試料A)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(倍率100,000倍)である。

【図2】図2は、比較例1で得た紡錘状微粒子二酸化チタン粉末(試料B)の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(倍率100,000倍)である。

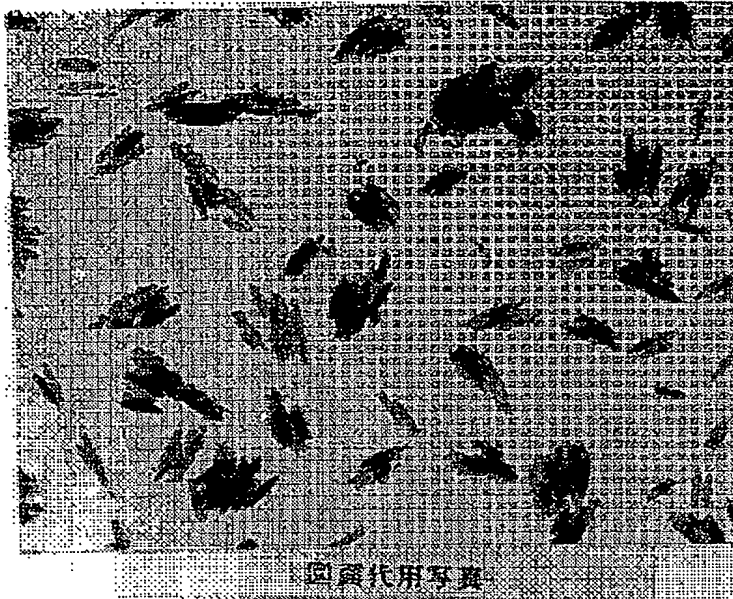
【図1】



図面代用写真

【図2】

BEST AVAILABLE COPY



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 K 3/00	1 0 4		C 0 9 K 3/00	1 0 4 Z

(72) 発明者 服部 雅一  
三重県四日市市石原町1番地 石原産業株  
式会社四日市事業所内